

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-43319

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>H 01 L 21/30  
G 03 C 5/00  
H 01 L 21/302

識別記号

3 6 1  
3 3 1

庁内整理番号

P-7376-5F  
7267-2H  
H-8223-5F

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 パターン形成方法

⑯ 特 願 昭61-187113

⑰ 出 願 昭61(1986)8月8日

⑱ 発 明 者	木 下	聡	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	橋 本	和 彦	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	上 野	厚	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	野 村	登	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社		大阪府門真市大字門真1006番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男		外1名	

## 明 細 書

## 1、発明の名称

パターン形成方法

## 2、特許請求の範囲

- (1) 基板上にパターン形成されたレジストにイオンを注入し、前記レジスト表面にカーボン膜を形成させることによりレジストの耐ドライエッチング性を強化し、前記レジストをマスクに前記基板のドライエッチングを行うようにしたパターン形成方法。
- (2) イオン注入時のイオン源に不活性ガス又は炭素、シリコン、金属のいずれかを用いる特許請求の範囲第1項に記載のパターン形成方法。
- (3) イオン注入をブリベイク前又はブリベイク後に行う特許請求の範囲第1項に記載のパターン形成方法。
- (4) イオン注入時に形成されるカーボン膜の厚みを、イオン注入時の加速電圧により制御する特許請求の範囲第1項に記載のパターン形成方法。

## 3、発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、パターン形成方法すなわち微細パターン形成プロセスに関するものであり、特にレジストの耐ドライエッチ性を強化するプロセスに関するものである。

## 従来の技術

微細パターン形成プロセスは、リソグラフィプロセスとエッチングプロセスに分けられる。リソグラフィプロセスにおいて形成されたレジストパターンの耐ドライエッチ性を高めるために、従来はレジスト成分に耐ドライエッチ性の高いフェニル基の導入、シリコン樹脂の使用等を通して、レジスト自身の耐ドライエッチ性を高める工夫が行われていた。

## 発明が解決しようとする問題点

微細パターン形成プロセス、特にリソグラフィプロセスにおいては、パターンが微細化するにつれて形成されるレジストパターンの膜減りが起こる。

このため、大きさの異なるパターンをレジスト

で形成した際には、パターンの高さが不均一になり、続くエッチングプロセスでのパターンの転写が、特に微細なパターンにおいて困難になっている。

上記の様に、従来、レジスト自身の耐ドライエッチ性を高める事が様々な工夫により行われているが、リソグラフィプロセスにおける微細パターンでの減衰りは避け難い問題である。

また、レジストの膜厚が薄い程、形成されるパターンの微細化が可能であるが、レジスト自身もエッチングされるため膜厚が薄い程エッチングプロセスでのパターン転写が困難になる。

本発明者は、以上のような従来のリソグラフィプロセスにおける耐ドライエッチ性の問題を改良するため鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。

#### 問題点を解決するための手段

本発明は、リソグラフィプロセスにおいて形成されたレジストパターンに、不活性ガス、炭素、シリコン、金属等のイオンを注入することによ

てレジスト表面に耐ドライエッチ性に優れたカーボン膜を形成することによって、耐ドライエッチ性を強化する方法である。注入は、ポストベークの前もしくは後で行う。

#### 作用

前期したプロセスにより、リソグラフィプロセスにおいて形成されたレジストパターンに、イオンを注入すると、イオンはレジストを構成する有機物の共有結合を破壊しながらレジスト内へ進入し、飛程距離の深さで止まる。

結合の破壊されたレジスト層は、カーボン膜に変化する。カーボン膜はたとえばノボラック樹脂の $\frac{1}{2}$ ～ $\frac{1}{3}$ のエッチレートを示しきわめて耐ドライエッチ性に優れている。

従って、レジストパターンにイオンを注入すると、得られるパターンは表面全体がある厚さまできわめて耐ドライエッチ性に優れたカーボン膜で覆われることになる。

また、カーボン膜の厚さは注入時の加速電圧等により制御することができる。さらに、注入時の

条件を同じにしても、ポストベーク前に注入を行うと、ポストベーク後に注入を行った場合よりもカーボン膜の厚みは増大する。

#### 実施例

##### (実施例1)

以下にイオン源に亜鉛イオンを用い、プリベーク後に注入を行った場合の実施例を示す。

レジストとして、ノボラック樹脂に $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物を導入したものを用い、 $5000 \text{ \AA}$ 、p.s.でシリコン基板5上にスピン塗布した後 $100^\circ\text{C}$ で $60 \text{ 分}$ 間プリベークを行うことにより、膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。これを波長 $365 \text{ nm}$ の紫外線にて露光を行い、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液にて現像を行った所、解像度 $0.5 \mu\text{m}$ ラインアンドスペースの微細レジストパターン1が得られた。 $110^\circ\text{C}$ で $120 \text{ 分}$ 間ポストベークを行った後、このパターン1に亜鉛イオン2を加速電圧 $150 \text{ keV}$ 、注入量 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ で注入した結果、亜鉛原子4が表面より深さ $50 \sim 150 \text{ nm}$ の所で

直径 $5 \sim 30 \text{ nm}$ の真球状となって存在する。そして $50 \sim 70 \text{ nm}$ の厚みのあるカーボン膜3がレジストパターンの表面に得られた。

このレジストパターン1をマスクにして、炭素と四フッ化炭素の混合物により基板5をドライエッチした結果、レジストパターン1は注入を行わなかったレジストに比べエッチレートは $\frac{1}{2}$ になり、非常に良好なドライエッチ耐性を示した。なお、シリコン基板1上には種々な絶縁膜、半導体膜、導体膜が形成されていてもよく、この場合レジストパターン1は膜のエッチングマスクとなることは当然である。

以上のように、本実施例によれば、プリベーク後レジストパターンに亜鉛イオンを注入することにより、レジストの耐ドライエッチ性を2倍に強化することができる。

##### (実施例2)

次にイオン源に亜鉛イオンを用い、プリベーク前に注入を行った場合の実施例を示す。

実施例1と同様のレジストを、 $3000 \text{ \AA}$ 、p.s.

でシリコン基板5上にスピン塗布した後90℃で60秒間プリベークを行うことにより、膜厚1.0 $\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。これを波長365nmの紫外線にて露光を行い、実施例1と同様の現像液にて現像を行った所、0.5 $\mu\text{m}$ ラインアンドスペースのパターンでは膜厚が1.0 $\mu\text{m}$ ラインアンドスペースのパターンの約1/2の第2図の様なパターンだれの生じたパターン10が得られた。

このパターン10に亜鉛イオン2を加速電圧130keV、注入量 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ で注入をした結果、亜鉛原子4が表面より100~170nmの所で直径5~30nmの真球状となって存在するし、100~120nmの厚みのあるカーボン膜3がレジストパターン10の表面に得られた。このレジストパターンを、2フッ化2塩化炭素でドライエッチした結果、注入を行わなかったレジストに比べエッチレートは1/2になり、非常に良好なドライエッチ耐性を示した。加えて、パターンだれを起こしたパターンも、サイドエッチされることなく、パターンの転写時の寸法誤差も少なか

混合物によりドライエッチした結果、注入を行わないレジストに比べエッチレートは1/2になり、非常に良好なドライエッチ耐性を示した。

以上のように、本実施例によれば、プリベーク後レジストパターンにアルゴンイオンを注入することにより、レジストの耐ドライエッチ性を2倍に強化することができる。

なお、注入イオンは、亜鉛その他の金属、アルゴン、クリプトンのごとき不活性ガスあるいは炭素等をイオン源として用いることができる。

#### 発明の効果

以上説明したように、本発明による耐ドライエッチ性強化プロセスを用いることにより、膜厚の薄いレジスト、及び膜減りしたレジストによる微細パターンの形成がきわめて容易に行うことができ、微細なレジストパターンを用いたドライエッチングを高精度に行うことが可能となり、高密度集積回路の製造に大きく寄与することができる。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明による耐ドライエッチ性強化プ

rocess

rocessのイオン注入時のレジストパターンを示す模式図、第2図は本発明の実施例2で露光後イオン注入した際のレジストパターンを示す模式図である。

（実施例3）

次に、イオン源にアルゴンイオンを用い、プリベーク後にイオン注入を行った場合の実施例を示す。

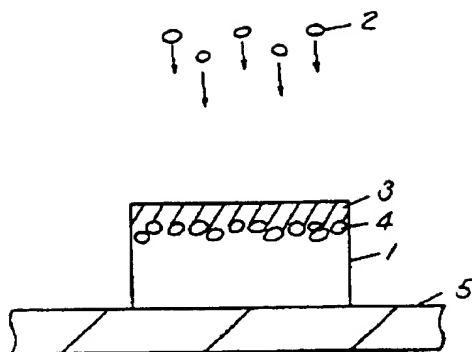
実施例1と同様のレジストを実施例1と同様の条件でシリコン基板上に塗布、プリベーク、露光、現像を行った所、解像度0.5 $\mu\text{m}$ ラインアンドスペースのパターンが得られた。110℃で120秒間ポストベークを行った後、このパターンにアルゴンイオンを加速電圧150keV、注入量 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ で注入した結果、アルゴン分子が表面より深さ100~140nmの所で拡散した状態となって存在し、100~120nmの厚みのあるカーボン膜がレジストパターンの表面に得られた。このレジストパターンを、炭素と四フッ化炭素の

プロセスのイオン注入時のレジストパターンを示す模式図、第2図は本発明の実施例2で露光後イオン注入した際のレジストパターンを示す模式図である。

1……レジストパターン、2……イオン、3……カーボン膜、4……原子もしくは分子、5……基板。

代理人の氏名 井理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図

